

W1885-01

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP6287446  
**Publication date:** 1994-10-11  
**Inventor:** OTOMO TAKASHI; ISHIDA HIROMI; KABAYA  
HIDEKAZU; KUBO HIROSHI  
**Applicant:** GE PLASTICS JAPAN LTD  
**Classification:**  
**- international:** **C08L25/04; C08L71/12; C08L77/00; C08L25/00;**  
**C08L71/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00;**  
**C08K3/00; C08L9/00; C08L25/04; C08L71/12;**  
**C08L77/00**  
**- european:** C08L25/04; C08L71/12; C08L71/12B; C08L77/00  
**Application number:** JP19930094844 19930331  
**Priority number(s):** JP19930094844 19930331

Also published as:



EP0618267 (A1)

EP0618267 (B1)

Report a data error here

**Abstract of JP6287446**

**PURPOSE:**To provide a resin composition which is suitably used as an exterior part material for motor cars because it has light yellowing improved without adverse effect on the excellent properties of PPE/PA resins. **CONSTITUTION:**In a thermoplastic resin composition comprising 100 pts.wt. of (A) 10 to 35wt.% of a polyphenylene ether resin, (B) 36 to 65wt.% of a polyamide resin and (C) 5 to 29wt.% of a styrene resin, 0 to 50 pts.wt. of (D) a rubber-like polymer and containing further 2 to 20 pts.wt. of (E) pigments per 100 pts.wt. of (A) through (D), phase (A) disperses in phase (B) in particles and phases (C), (D) and (E) substantially disperse in phase (A).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287446

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q V	9286-4 J		
	L Q S	9286-4 J		
C 0 8 K 3/00	K K Q	7242-4 J		
C 0 8 L 9/00	L B H	7211-4 J		
	L B R	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-94844

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチック株式会社  
東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 大友 尚

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー  
プラスチック株式会社内

(72)発明者 石田 博巳

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー  
プラスチック株式会社内

(72)発明者 蒲谷 英和

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー  
プラスチック株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 P P E / P A 系樹脂の優れた特性を損なうことなく、かつ光による黄変現象が改善された、自動車用外装部材として好適な樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10 ~ 35 重量%、(B) ポリアミド樹脂 36 ~ 65 重量%、並びに (C) スチレン系熱可塑性樹脂 5 ~ 29 重量%の合計 100 重量部に対して、(D) ゴム状重合体 0 ~ 50 重量部を含み、更に、(A) ~ (D) の合計 100 重量部に対して、(E) 顔料 2 ~ 20 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物において、(B) 相中に (A) 相が粒状分散しており、かつ (C)、(D) 及び (E) が実質上 (A) 中に分散した樹脂組成物。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～35重量%、(B) ポリアミド樹脂 36～65重量%、並びに(C) スチレン系熱可塑性樹脂 5～29重量%の合計100重量部に対して、(D) ゴム状重合体 0～50重量部を含み、更に、(A)～(D)の合計100重量部に対して、(E) 顔料 2～20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物において、(B)中に(A)が粒状分散しており、かつ(C)、(D)及び(E)が実質上(A)中に分散している樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法において、(A)、(C)、(D)（用いる場合）及び(E)の夫々全量並びに0乃至5重量%未満の(B)を予め熔融混練し、次いで(B)の残部と熔融混練する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂（以下、PPEと略することがある）とポリアミド樹脂（以下、PAと略することがある）とを含む樹脂組成物に関し、更に詳しくは、光による黄変が低減された熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリアミド樹脂よりなる樹脂組成物は優れた耐熱性、成形加工性、耐油性、耐有機溶剤性を有する。更に、これにエラストマーを含有して成る樹脂組成物は耐衝撃性にも優れるため、自動車部品、電気・電子用部品、機械部品等々に使用されており、特にオンラインでの塗装が可能であるために自動車用外装部材として積極的に利用されつつある。例えば、ホイールカバー、バンパー、スポイラー等の外装部材やフェンダー等の外板パネルには、現実に使用されている。

【0003】しかし、PPE/PA系樹脂組成物の主要成分であるPPEは光によって黄変するという性質を有するため、外装部材へ用いる場合には塗装することが必要不可欠となっている。この様な黄変現象を完全に防止するためには、塗膜を厚く均一に塗ることが必要であるが、現実には不経済、かつ非効率的である。また、塗膜を均一に塗布することは容易でなく、部分的に塗膜厚が薄く不均一になっている場合があり、部分的な黄変現象が生じ易い。特に、ホイールカバー材等では黄変による不具合が発生しやすい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PPE/PA系樹脂の優れた特性を損なうことなく、かつ光による黄変が低減された、自動車用外装部材として好適な樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的

を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、PPE/PA系樹脂においてPPEの一部をPPEと相溶性の良いスチレン系熱可塑性樹脂で置換し、更に顔料を高配合した樹脂組成物において、予めPPE、スチレン系熱可塑性樹脂、顔料及び必要に応じてゴム状重合体の夫々全量並びに0乃至5重量%未満のPAを熔融混練し、次いでPAの残部と熔融混練することにより、連続相としてのPA相中にPPE相を粒状分散せしめ、かつ該PPE相中にスチレン系熱可塑性樹脂、ゴム状重合体及び顔料を分散した樹脂組成物が本発明の目的を達成し得ることを発見し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～35重量%、(B) ポリアミド樹脂 36～65重量%、並びに(C) スチレン系熱可塑性樹脂 5～29重量%の合計100重量部に対して、(D) ゴム状重合体 0～50重量部を含み、更に、(A)～(D)の合計100重量部に対して、(E) 顔料 2～20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物において、(B)中に(A)が粒状分散しており、かつ(C)、(D)及び(E)が実質上(A)中に分散している樹脂組成物である。

【0007】まず、本発明の樹脂組成物においては、連続相であるPA相中にPPE相が粒状分散しており、かつそのPPE相中にスチレン系熱可塑性樹脂、ゴム状重合体及び顔料が分散した形態（モルフォロジー）を有することが必要である。このようなモルフォロジーを有することによって、PPE/PA系樹脂の優れた特性（特に耐熱性、耐衝撃性）を損なうことなく耐光変色の改良された樹脂が得られる。

【0008】上記モルフォロジーは、以下の方法により得ることができる。即ち、成分(A) PPE、成分(C) スチレン系熱可塑性樹脂、所望に応じて成分(D) ゴム状重合体及び成分(E) 顔料の夫々全量並びに0乃至5重量%未満の成分(B) PAを予め熔融混練し、次いで成分(B)の残部と熔融混練する方法である。該製造方法以外では、上記のようなモルフォロジーにはなり難い。例えば、成分(A)～(E)を単に一括して熔融混練しただけでは、スチレン系熱可塑性樹脂はPPE相に入るものの、PPEがPA中に完全には分散せず、耐衝撃性の極度の低下、層状剥離（デラミネーション）及び熱変形温度の低下を引き起こす。PPE相が、PA相中に微分散するモルフォロジーを安定的に得るには、まず成分(A)、(C)及び(D)を予め熔融混練し、成分(C)及び(D)を成分(A)中に十分に分散させる。好ましくは(A)と(B)の合計100重量部に対して、成分(A)及び(B)のための相溶化剤、例えば成分(F) (a) クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸およびこれらの誘導体、及び(b) 分子内に(i) 炭素-炭素二重結合又は三重結合及び(ii) カルボン酸エ

3

ステル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基又はオキサゾリニル基を含む化合物より選ばれた少なくとも一つの化合物0.01~10重量部を更に含めることにより、上記モルフォロジーを容易に得ることができる。

【0009】一方、本発明に従わずに成分(A)、(C)及び(D)を予め熔融混練し、その後成分(B)及び(E)を加え熔融混練した場合には、安定したモルフォロジーが得られるものの主に連続相であるPA相中に顔料が分散するために、耐衝撃性や伸びの低下を引起す。

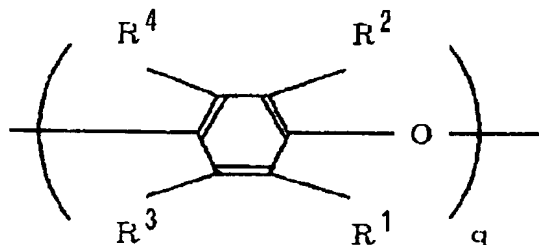
【0010】熔融混練する温度及び時間は、使用するPPEの種類やPPE/PA系樹脂の組成比等によって異なるが、好ましくは240~350℃の温度で0.2~10分、特に好ましくは0.5~5分程度の混練を行う。

【0011】熔融混練装置としては、例えば押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等が挙げられ、押出機が好ましく、特に二軸スクリュウ押出機が好ましい。例えば、上流部及び下流部の双方から原料供給が可能な二軸押出機を用い、上流部から成分(A)、(C)、(D)、(E)及び(F)を供給し、下流部から成分(B)を供給することによって、一回の押出しで本発明の組成物を得ることができる。

【0012】本発明において用いられる成分(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂(PPE)は公知のものが使用できる。ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、例えば一般式：

【0013】

【化1】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子とフェニル環との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基またはハロアルコキシ基で第3級α-炭素を含まないものから選ばれた一価置換基を表し、qは重合度を表す整数である)で示される重合体の総称であって、上記一般式で示される重合体の一種単独であっても、二種以上が組合わされた共重合体であってもよい。

【0014】PPEの製造法に特に制限はなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書並びに米国特許第3,257,357号明細書及び第3,257,358号明細書に記載のごとき手順に従ってフェノール類の反応によって製造することができる。これらフェノール類には、2,6-ジメチル

4

フェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,6-ジブチルフェノール、2,6-ジラウリルフェノール、2,6-ジプロピルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2-メチル-6-メトキシフェノール、2-メチル-6-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,3,5,6-テトラメチルフェノール及び2,6-ジエトキシフェノールが包含されるが、これらに限定されるものではない。これらの一種類を反応させて対応するホモポリマーとしてもよいし、二種以上を反応させて上記式に包含される異なる単位を有する対応するコポリマーとしてもよい。

【0015】好ましい具体例ではR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が炭素原子数1~4のアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子もしくは炭素原子数1~4のアルキル基である。例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。またPPE共重合体としては、上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノール、例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げるることができる。

【0016】本発明においては、PPEの末端が、アミノ基と反応可能な基、例えばエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物等によって変性されているPPEを、上記したPPEの一部または全部と置き換えて使用することができる。これにより成分(F)を添加せずして、上記本発明のモルフォロジーを容易に得ることができ好ましい。PPEの末端基のエポキシ化、カルボキシル化、または酸無水物化は公知の方法によって行うことができる。

【0017】末端基のエポキシ化については、例えば特開昭63-125525号公報に記載されている。末端エポキシ化PPEは、PPEとエポキシ基を持つ物質とを加熱下に接触させることによって得ることができる。エポキシ基を有する化合物としては、片末端がハロゲン基であるエポキシ化合物か又は両末端がエポキシ基であるエポキシ化合物が好ましい。例えば、好ましい片末端エポキシ化物にはエピクロロヒドリン、2-メチルエピクロロヒドリン等があり、好ましい両末端エポキシ化物には2,2-ビス(4-グリシジルフェニルエーテル)プロパン、エポキシ樹脂等がある。PPE同志のブロック化を抑制する点より、片末端エポキシ化物が特に好ましい。

【0018】末端基のカルボキシル化及び酸無水物化については、例えば特表昭62-500456号公報に記載されて

5

いる、末端カルボキシル化または酸無水物化PPEは、カルボキシル基又は酸無水物をもつ酸クロライド、例えばトリメリット酸無水物クロライドとPPEとを反応させることによって得られる。

【0019】上記の末端基変性PPEは、PPEの全ての末端基が変性されたものでなくともよく、未変性の末端基を、例えば成分(A)のPPE総量に対して70重量%以下の量含むものが好ましい。

【0020】上記のように末端基変性PPEを使用することによって、上記の本発明のモルフォロジーを容易に得ることができるため好ましい。

【0021】本発明で用いる成分(B)ポリアミド樹脂(PA)は、ポリマー主鎖にCONH-結合を有するものであって、加熱溶解できるものである。その代表的なものとしては、例えばナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-12、ナイロン-6,6、ナイロン-4,6、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12及びナイロン-6,T(ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸よりなるポリアミド)、ナイロン-MXD,6(メタキシリレンジアミンとアジピン酸よりなるポリアミド)、ナイロン-6とナイロン-6,6の混合物、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びカプロラクタムの共重合物等が挙げられ、これらのうちでも、より好ましくは脂肪族ポリアミド重合体であり、更に好ましくはナイロン-6,6及びナイロン-6であり、これらは市販のものを使用できる。

【0022】本発明で用いる成分(C)スチレン系熱可塑性樹脂としては、例えばポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂)などが挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。さらにこれらのスチレンの一部、及び/又はアクリロニトリルの一部又は全部が、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチルなどのエステル化合物、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体等のスチレンと共重合可能なビニル系単量体で置換されているものも含まれる。好ましくはポリスチレン、HIPS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等が用いられ、特に好ましくは、ポリスチレン、HIPS樹脂が用いられる。

【0023】スチレン系熱可塑性樹脂の製造法に制限はなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。

【0024】本発明の樹脂組成物は、耐衝撃強度を更に向上させるために成分(D)ゴム状重合体を含むことが好ましい。該成分(D)ゴム状重合体としては、室温

6

で、弾性体である天然及び合成の重合体物質を含む。その具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、スチレン-イソプレン共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等すべて含まれる)、イソプレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えば、ポリプロピレンオキシド等)、エビクロロヒドリンゴム等が挙げられる。

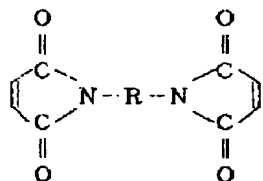
【0025】これらのゴム状重合体は、いかなる重合法(例えば、乳化重合、溶液重合)、いかなる触媒(例えば、過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒)でつくられたものでもよい。更に、各種の架橋度を有するもの、各種の割合のミクロ構造を有するもの(例えば、シス構造、トランス構造、ビニル基等)あるいは、各種の平均ゴム粒径を有するものも使用される。また、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等、各種の共重合体はいずれも使用することができる。さらには、これらのゴム状重合体を作るに際し、他のオレフィン類、ジエン類、芳香族ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等の単量体との共重合も可能である。それらの共重合の方法は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等、いずれの手段も可能である。これらの単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブチレン、クロロブタジエン、ブテン、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチル、アクリロニトリル等が挙げられる。更に、部分変性したゴム状重合体を用いることもでき、例えば、ヒドロキシまたはカルボキシ末端変性ポリブタジエン、部分水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、部分水添スチレン-イソブレンブロック共重合体等が挙げられる。なかでも、水添SIS(SEPS)や水添SBS(SEBS)等の飽和系ゴム状重合体が特に好ましい。

【0026】本発明で用いる成分(E)顔料は、特に制限はなく、各種の公知の有機顔料(フタロシアニン系、キナクドリン系、ベンジン系等)及び無機顔料(各種金属の酸化物、硫化物、硫酸塩)を適宜単独で又は数種類併用して使用できるが、耐熱性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性の観点から無機顔料が好ましい。例えば、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛等の白色系顔料やコバルトブルー等の青色系、カーボンブラック、鉄黒等の黒色系顔料等が挙げられる。なかでも、化学的安定性、隠蔽力、紫

外線劣化抑制効果の高い酸化チタン顔料及びカーボンブラックが好適であり、市販のものが使用できる。

【0027】PPEとポリアミド樹脂との相溶化を促進するために、本発明の樹脂組成物に更に、両者の相溶化剤を添加することが好ましい。該相溶化剤(F)は、PPEおよびPAについて公知の相溶化剤であり、(a)クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸およびこれらの誘導体、及び(b)分子内に(イ)炭素-炭素二重結合又は三重結合及び(ロ)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基又はオキサゾリニル基を含む化合物より選ばれた少なくとも一つの化合物が好ましい。

【0028】上記の(a)クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸およびこれらの誘導体は、特表昭61-502195号公報に記載されており、該公報に一般式で示される化合物は本発明で行いうるが、特に上記のものが好ましい。誘導体としては、エステル化合物、アミド化合物、無水\*



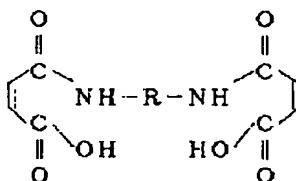
(但し、Rは脂肪族、芳香族基を示す。)などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、大豆油、キリ油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂類、エポキシ化大豆油などのエポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、 $\beta$ -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、2,2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、マイコリペン酸、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、ゲラニウム酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,12-ヘキサデカジエン酸、9,12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エリオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサ

\*物、水和物および塩などが挙げられる。酸エステル化合物として、クエン酸のアセチルエステル、モノまたはジステアリルエステルなどが挙げられる。酸アミド化合物として、クエン酸のN,N'-ジエチルアミド、N,N'-ジ・プロピルアミド、N-フェニルアミド、N-ドデシルアミド、N,N'-ジドデシルアミド、また、リンゴ酸のN-ドデシルアミドなどが挙げられる。塩としては、リンゴ酸カルシウム、クエン酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、クエン酸カリウムなどが挙げられる。

【0029】上記の(b)の化合物は、特開昭56-49753号公報に記載されており、具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物たとえば次式：

【0030】

【化2】



ペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンテン酸などの不飽和カルボン酸、あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはアリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、アリルカルビノール、メチルプロベニルカルビノール、4-ペンテン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、プロパルギルアルコール、1,4-ペンタジエン-3-オール、1,4-ヘキサジエン-3-オール、3,5-ヘキサジエン-2-オール、2,4-ヘキサジエン-1-オール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 、 $C_nH_{2n-9}OH$  (但し、nは正の整数)で示されるアルコール、3-ブテン-1,2-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、2,6-オクタジエン-4,5-ジオールなどの不飽和アルコール、あるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、 $-NH_2$ 基に置き換った不飽和アミンあるいはブタジエン、イソプレンなどの低重合体 (たとえば平均分子量が500から10000ぐらいのもの) あるいは高分子重合体 (たとえば平均分子量が10000以上のもの) に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいはアミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したものなどが挙げられる。化合物(b)には、(イ)群の官能基を2個以上、(ロ)群の官能基を2個以上 (同種または異種) 含んだ化合物も含まれる。

【0031】また、成分(b)の相溶化剤の別の例として

9

は、エポキシ基および/またはオキサゾリニル基を含有する不飽和単量体および/または重合体が挙げられる。

【0032】エポキシ基もしくはオキサゾリニル基を有する不飽和単量体としては、次のようなものが挙げられる。

【0033】まず、好ましいエポキシ基含有不飽和単量体としては、グリシジルメタクリレート（以下、GMAと言う）、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルトアコネートが挙げられる。

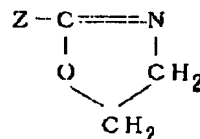
【0034】次に、好ましいオキサゾリニル基含有不飽和\*

10

\*和単量体としては、一般式：

【0035】

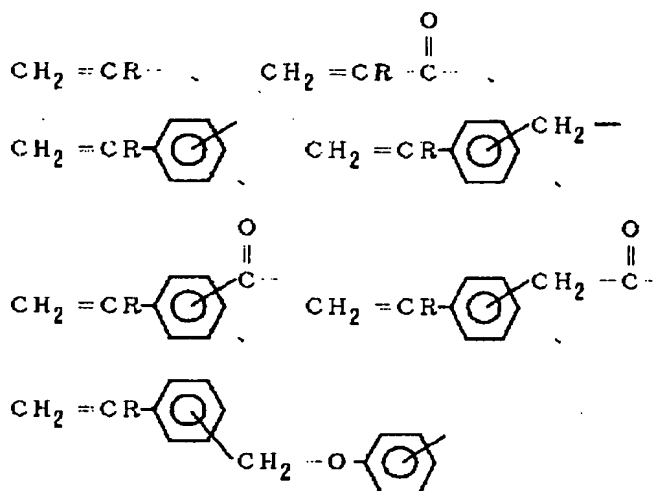
【化3】



で表わされ、Zは重合可能な二重結合を含有するものが挙げられる。好ましい置換基Zは次のものである。

【0036】

【化4】

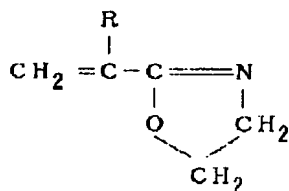


これらの式中Rは水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基、例えばメチル基、i-およびn-プロピル基またはブチル基である。

【0037】特に好ましい化合物は、一般式：

【0038】

【化5】



で表わされるビニルオキサゾリンであって、Rは前記の意味を有し、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0039】エポキシ基またはオキサゾリニル基を有する重合体としては、上記不飽和単量体のホモ重合体、二以上の上記不飽和単量体から成る共重合体、一以上の上記不飽和単量体と他の不飽和単量体とから成る共重合体が挙げられる。他の不飽和単量体としては、スチレン

（以下、Stと言うことがある）等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、酢酸

ビニル、アクリル酸（塩）；メタクリル酸（塩）、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、（無水）マレイン酸、マレイン酸エステル、2-ノルボルネン-5, 6-ジカルボン酸（無水物）等の不飽和カルボン酸またはその誘導体成分、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等のα-オレフィン、ブタジエン、イソブレン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等のジエン成分が挙げられる。

【0040】共重合体の例として例えばGMA/St、GMA/St/MMA（メチルメタアクリレート）/MMA、GMA/St/アクリロニトリル、GMA/MMA/アクリロニトリル、GMA/MMA、GMA/MMA/St、ビニルオキサゾリン/St、ビニルオキサゾリン/MMA、エチレン/GMA、エチレン/酢酸ビニル/GMA等が挙げられる。なお上記以外の共重合体も本発明に用いることはもちろんである。

【0041】上記したような相溶化剤は、単独でもまた2種以上組み合わせて用いても良い。

【0042】本発明の樹脂組成物において、成分(A) PPE、成分(B) PAと成分(C) スチレン系熱可塑性樹脂の配合割合は、成分(A)、(B)及び(C)の合計に対して、成分(A)が10~35重量%、好ましくは15~30重量%であり、成分(B)が36~65重量%、好ましくは40~60重量%であり、成分(C)が5~29重量%、好ましくは10~20重量%である。成分(A)が10重量%未満あるいは成分(B)が65重量%を越えては、いずれの場合にも耐熱性、寸法安定性が低下するので好ましくない。成分(A)が35重量%を越えては、耐熱性は向上するものの耐光変色度が大きくなる。成分(B)が36重量%未満では、PAの連続相を得ることが困難となり、PAの特徴である耐油性、成形加工性が発揮されない。成分(C)が5重量%未満では、耐光変色の改良効果が不十分であり、29重量%を越えては、耐熱性が著しく低下するばかりか、耐衝撃性も低下するため好ましくない。

【0043】成分(D) ゴム状重合体は、耐衝撃性向上のために加えられる任意成分であり、その配合量は、成分(A)~(C)の合計100重量部に対して0~50重量部、好ましくは5~30重量部である。成分(D)が50重量部を越えては、剛性及び耐熱性が低下し好ましくない。

【0044】成分(E) 顔料の配合量は成分(A)~(D)の合計100重量部に対して2~20重量部、好ましくは5~15重量部である。成分(E)が2重量部未満では、実質的な耐光変色の改良が不十分であり、20重量部を越えると耐衝撃性の低下が著しく好ましくない。

【0045】また、成分(F)の添加量は、(A)と(B)の合計100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、更に好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~2重量部である。0.01重量部未満では、相溶化効果が不十分となり好ましくなく、10重量部を越えては、耐熱性が低下し好ましくない。

【0046】また、本発明の樹脂組成物においては、その物性を損なわない範囲において、所望に応じて他のポリマー、紫外線防止剤、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤やガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウムウイスカー、マイカ、タルク、クレー等の充填剤を配合することができる。

【0047】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

【実施例】以下の実施例、比較例においては下記の化合物を使用した。

【0049】

成分(A)：ポリフェニレンエーテル系樹脂(PPE)

固有粘度 $[\eta]$ (クロロホルム、25℃)が0.48d

1/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

成分(B)：ポリアミド樹脂(PA)

ナイロン-6(PA-6)

相対粘度2.6(数平均分子量13,000)

末端アミノ基濃度 $8.1 \times 10^{-5}$ モル/グラム

末端カルボキシル基濃度 $6.0 \times 10^{-5}$ モル/グラム

融点220℃(宇部興産株式会社製)

成分(C)：スチレン系熱可塑性樹脂

10 ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS)

ゴム成分8.8%

ゴム平均粒子径(レーザーMEK法)2.2 $\mu$ m

ポリスチレン重量平均分子量225,000(HT644、商標 三菱化成工業株式会社製)

成分(D)：ゴム状重合体

水素化スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)(Septon2006、商標 株式会社クラレ製)

成分(E)：顔料

20 顔料(a)：酸化チタン(Tipaque R-680、石原産業株式会社製)

顔料(b)：酸化チタンイエロー(42-120A、日本フェロー株式会社製)

顔料(c)：カーボンブラック(#45B、三菱化成工業株式会社製)

成分(F)：相溶化剤

クエン酸

実施例1~6、比較例1~8

表1及び3に示す量(重量部)の各成分を、上流部及び下流部の双方から原料供給が可能な50mm $\phi$ の減圧ベント付き二軸押出機を使用して、パレル設定温度290℃、回転数300rpmで混練押出してペレットを作成した。この際、製造方法として下記の4種類を行った。

【0050】製造方法I：成分(A)、(C)、(D)、(E)及び(F)を上流部(スロート)から供給し、成分(B)のみを下流部(サイド)から供給して製造する。

【0051】製造方法II：成分(A)~(F)を一括して上流部のみから供給して製造する。

【0052】製造方法III：成分(A)、(C)、(D)、(E)、(F)及び成分(B)の55重量部中の10重量部を上流部から供給し、残りの45重量部残分を下流部から供給して製造する。

【0053】製造方法IV：成分(A)、(C)、(D)及び(F)を上流部から供給し、成分(B)及び(E)を下流部から供給して製造する。

【0054】次に、出来上がったペレットをシリンダー温度270℃、金型温度80℃に設定した射出成形機により成型して、試験片を作成し諸特性の試験に供した。

50 【0055】表2及び4に記した諸特性は次の試験方法



により評価した。

【0056】＜1/8インチノッチ付アイソッド衝撃強度(N11)＞ASTM D256に準拠し、室温及びマイナス30℃での衝撃強度を求めた。また、恒温槽を用いて延性-脆性転移点(D/B転移点)を求めた。

【0057】

＜曲げ特性(曲げ強さF. S、曲げ弾性率F. M)＞ASTM D790に準拠し、1/4インチ厚の試験片を用いて測定した。

【0058】＜熱変形温度(HDT)＞ASTM D648に準拠して、1/4インチ厚の試験片を用いて4.6 kg/cm<sup>2</sup> 荷重における熱変形温度を測定した。

【0059】＜耐光性＞試験片としては、50mm×50mm×3mmの射出成形板を用いた。この成形板をキセノンフェードメーター(ATLAS C135、商標、ATLAS社製)で暴露後(25、50、100、200時間ダイレクト照射、ブラックパネル温度63℃)、分光光度計(CA-35、日立製作所製)を用い、色差\*

\* (ΔE) 及び黄変色度(ΔYI)を測定した。

【0060】＜モルフォロジー＞射出成形品の切れ端(N11の破片)をクライオミクロトームを用いて薄片化し、染色処理後(酸化ルテニウム、酸化オスミウム処理)、透過型電子顕微鏡(TEM-1200MII、日本電子株式会社製)を用いてPPEの分散状態及び顔料の入っている相がいずれであるかを観察した。表2及び4中の記号は、以下の観察結果を示す。

【0061】◎ 分散相(PPE相)の粒径が非常に細かく安定(1μm以下)。

【0062】○ 分散相(PPE相)の粒径が細かい(1~5μm)。

【0063】△ 分散相(PPE相)の粒径が大きい(5μm以上)。

【0064】× 連続相と分散相の区別ができない。これらの評価結果を表2及び4に示した。

【0065】

【表1】

表 1

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
(A) PPE	30	25	25	25	25	20
(B) PA-6	40	45	55	55	55	60
(C) HIPS	20	20	10	10	10	10
(D) SEPS	10	10	10	10	10	10
(F) クエン酸	1	1	1	1	1	1
(E) 顔料(a)	4	4	4	8	10	4
(b)	-	-	-	-	-	-
(c)	0.05	0.05	0.05	0.1	0.2	0.05
製造方法	1	1	1	1	1	1

【0066】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
NII(kg・cm/cm)						
室温	52	51	65	61	60	62
-30℃	11	10	18	17	15	20
D/B 転移点(℃)	5~10	5~10	0~5	0~5	0~5	0~5
F.S(kg/cm <sup>2</sup> )	850	860	870	870	890	860
F.N (x10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	21.5	22.0	22.3	22.6	24.0	21.0
HDT(℃)	161	160	168	168	169	167
モルフォロジー	○	○	◎	◎	◎	◎
顔料がはいっている相	PPE	PPE	PPE	PP	PPE	PPE
ΔE/ΔYI						
25時間	3/7	3/6	3/6	2/5	2/4	2/5
50時間	6/12	4/10	4/7	4/8	3/6	4/8
100時間	8/17	7/14	7/14	5/11	3/8	5/12
200時間	10/21	8/18	8/17	6/14	4/10	6/15

【0067】

\* \* 【表3】

表 3

	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) PPE	50	50	30	30	20	25	25	25
(B) PA-6	40	40	40	40	40	55	55	55
(C) HIPS	-	-	20	20	30	10	10	10
(D) SEPS	10	10	10	10	10	10	10	10
(F) クエン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
(E) 顔料(a)	4	8	1	20	4	8	8	8
(b)	-	-	-	-	-	-	-	-
(c)	0.05	0.1	0.01	0.25	0.05	0.1	0.1	0.1
製造方法	I	I	I	I	I	II	III	IV

【0068】

【表4】

表 4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
NI1(kg・cm/cm)								
室温	74	71	55	15	6	10	21	33
-30℃	28	24	12	5	4	4	6	8
D/B 転移点(℃)	-5~0	-5~0	5~10	30~35	40以上	40以上	35~40	25~30
F.S(kg/cm <sup>2</sup> )	920	920	870	880	690	790	880	930
F.N (x10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	23.4	23.5	22.5	23.0	19.0	22.1	23.0	24.8
HDT(℃)	181	183	162	159	138	151	156	172
モルフロジュー	◎	◎	○	△	×	×	×	◎
原料がはいっている相	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PA	PA	PA
ΔE/ΔVI								
25時間	8/16	6/12	5/10	1/3	3/7	3/6	3/5	3/5
50時間	11/23	9/18	8/17	2/4	6/10	5/10	5/9	4/8
100時間	16/32	12/25	11/24	3/7	7/15	7/14	6/13	5/11
200時間	19/39	16/32	14/30	3/8	8/19	8/18	6/15	6/13

実施例1、2、3及び6は、成分(D)、成分(E)及び成分(F)の配合量を一定として、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の配合量を本発明の範囲内で変化したものである。また、実施例3、4及び5は、成分(E)の配合量のみを本発明の範囲内で変化したものである。上記実施例は全て製造方法Iを採用している。いずれの場合も、耐光変色度は良好であり、また耐衝撃性及び耐熱性等の特性も良好である。

【0069】比較例1〜5は、製造方法Iを採用し、各成分の配合量を変化させた例である。

【0070】比較例1は、実施例1と比較して、成分(C)を含まず、実施例1の成分(C)が成分(A)に置き替わっている場合である。成分(E)の配合量は本

発明の範囲内であるが、成分(A)の配合量が多いため耐光変色度が極めて悪い。

【0071】比較例2は、成分(E)の配合量を比較例1の2倍にした場合である。比較例1と比較して黄変色度は若干改善されるものの、実施例1と比較して黄変色度は極めて悪い。

【0072】比較例3は、成分(A)〜(D)及び(F)の配合量は実施例1と同じであるが、成分(E)の配合量が少ない場合である。黄変色度の改善は十分ではない。

【0073】比較例4は、成分(A)〜(D)及び(F)の配合量は実施例1と同じであるが、比較例3とは逆に成分(E)の配合量が多い場合である。黄変色度

は改善されるものの、耐衝撃性及び耐熱性の低下が著しい。

【0074】比較例5は、成分(C)の配合量が多い場合である。黄変色度は改善されるものの、耐衝撃性、耐熱性及び曲げ特性の低下が著しい。

【0075】比較例6～8は、各成分の配合量は実施例4と同じであり、製造方法を変化させて、実施例4との違いを評価した例である。

【0076】比較例6は、製造方法IIを使用した場合である。連続相と分散相の区別ができず、また成分(E)がPA相中に分散する。耐衝撃性及び耐熱性が低下する。

【0077】比較例7は、製造方法IIIを使用した場合である。比較例6と同様に連続相と分散相の区別ができず、また成分(E)がPA相中に分散する。耐衝撃性及び耐熱性が低下する。

【0078】比較例8は、製造方法IVを使用した場合である。分散相(PPE相)粒径は非常に細かく安定しているが、成分(E)を成分(B)と共に下流から供給するために、成分(E)がPA相に入っている。従って、耐衝撃性が低下する。

【0079】この様に、製造方法II～IVでは、本発明のモルフォロジーを得ることができず、製造方法Iを使用した実施例4と比較して、いずれも耐衝撃性及び耐熱性が低下するため好ましくない。

【0080】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、PPE/PA系樹脂組成物が本来有する優れた特性(耐衝撃性、耐熱性、機械的強度等)を損なうことなく、PPEに起因する耐光変色度が大幅に改善されている。そのため、ホイールカバー、バンパー、スポイラー等の自動車外装部材に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	L B T	7211-4 J		
25/04	L E D	9166-4 J		
	L E E	9166-4 J		
71/12	L Q N	9167-4 J		
	L Q P	9167-4 J		

(72)発明者 久保 浩  
栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー  
プラスチック株式会社内